

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 23 456 A 1**

21 Aktenzeichen: 100 23 456.9  
22 Anmeldetag: 12. 5. 2000  
43 Offenlegungstag: 1. 2. 2001

51 Int. Cl. 7:  
**D 01 F 8/04**  
D 01 F 9/08  
D 01 F 11/04  
B 01 D 69/08  
B 01 D 61/24  
A 61 M 1/20  
B 29 C 70/00  
H 01 M 8/02  
H 01 L 21/8242

DE 100 23 456 A 1

66 Innere Priorität:  
199 35 388. 3 29. 07. 1999

71 Anmelder:  
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und  
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

72 Erfinder:  
Greiner, Andreas, Prof. Dr., 35043 Marburg, DE;  
Wendorff, Joachim H., Prof. Dr., 35043 Marburg,  
DE; Averdung, Johannes, Dipl.-Chem. Dr., 45894  
Gelsenkirchen, DE; Dröschner, Michael, Prof.  
Dipl.-Chem. Dr., 46286 Dorsten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Meso- und Nanoröhren

57 Die Erfindung betrifft Meso- oder Nanoröhren (Hohlfasern) mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und ein Verfahren zu deren Herstellung.  
Die Hohlfasern können durch die Beschichtung von abbaubaren Materialien mit nichtabbaubaren Materialien hergestellt werden, indem die abbaubaren Materialien durch z.B. thermische Verfahren zerstört werden.  
Die Hohlfasern finden z.B. in der Separationstechnik, in der Katalyse, in der Mikroelektronik, in der Medizintechnik, in der Werkstofftechnik oder in der Bekleidungsindustrie Verwendung.

Best Available Copy

DE 100 23 456 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Meso- und Nanoröhren, d. h. Röhren oder Hohlfasern mit einem Innendurchmesser im nano- bis mikrometer-Bereich, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Röhren bzw. Hohlfasern.

Als Hohlfasern, Meso- oder Nanoröhren werden allgemein Röhren mit einem Innendurchmesser von unter 0.1 mm bezeichnet.

Röhren oder Hohlfasern mit kleinem Innendurchmesser sind bekannt und werden insbesondere für Trennzwecke z. B. in der medizinischen Dialyse, für die Gasseparation oder Osmose von wäßrigen Systemen, z. B. zur Wasseraufbereitung eingesetzt (s. Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol 13, S. 312–313). Das Fasermaterial besteht meist aus Polymeren, die darüber hinaus Poren, d. h. Eigenschaften von semipermeablen Membranen besitzen können. Die zu Trennzwecken verwendeten Hohlfasern weisen meist eine Oberfläche von 100 cm<sup>2</sup> pro cm<sup>3</sup> Volumen mit einem Innendurchmesser von 75 µm bis 1 mm auf.

Eine weitere Anwendung von Hohlfasern ist die Mikroelektronik. Hier werden supraleitende, ca. 60 µm im Durchmesser tragende Fasern aus supraleitendem Material hergestellt, indem Hohlfasern aus Polymeren mit einer Masse gefüllt werden, die nach thermischem Abbau des Polymeren supraleitende Eigenschaften besitzt (J. C. W. Cien, H. Rinsdorf et al., Adv. Mater., 2 (1990) S. 305).

Röhren mit kleinem Innendurchmesser werden in der Regel durch Extrusionsspinnverfahren hergestellt; eine Reihe von Extrusionsspinnverfahren sind in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed. Vol. 13, S. 317–322 beschrieben.

Mit Hilfe von Extrusionsspinnverfahren können Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von bis zu 2 µm hergestellt werden. Die Herstellung von Hohlfasern mit kleineren Innendurchmessern ist mit diesen Verfahren nicht möglich.

Zur Herstellung von sehr dünnen Fasern ohne Hohlraum kann die Elektrosponning-Technik (Electrostatic Spinning) eingesetzt werden. Hier werden Polymerschmelzen oder Polymerlösungen in einem elektrischen Feld durch Kanülen unter einem geringen Druck extrudiert. Grundlagen dieser Technik können z. B. in EP 0 005 035, EP 0 095 940, US 5 024 789 oder WO 91/01695 nachgeschlagen werden. Mit Hilfe des Elektrosponningverfahrens können massive Fasern mit einem Durchmesser von 10–3000 nm hergestellt werden; die Herstellung von Hohlfasern ist jedoch auch mit dieser Technik nicht möglich.

Hohlfasern mit einem sehr kleinen Innendurchmesser sind bisher nur durch elektrochemische Synthese, so beschrieben in L. A. Chernozantonskii, Chem. Phys. Lett. 297, 257, (1998), durch die Methoden der Supramolekularen Chemie (S. Demoustier – Champagne et al., Europ. Polym. J. 34, 1767, (1998) oder mit selbst-organisierenden Membranen als Template (E. Evans et al. Science, Vol 273, 1996, S. 933–995) zugänglich. Carbonhohlfasern auf Basis der Fullerenchemie (Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit ein- und mehrwandigen Strukturen aus einer einzelnen aufgerollten Graphitschicht (Schicht aus allseitig aneinander kondensierten Kohlenstoff-Sechsringen) oder konzentrisch angeordneten Graphitzylindern sind z. B. in "Fullerenes and related Structures", Ed. A. Hirsch, Springer Verlag 1999, S. 189–234 oder N. Grobert, Nachr. Chem. Tech. Lab., 47, (1999), 768–776 beschrieben.

Diese Methoden sind jedoch nur auf spezielle Materialien anwendbar und können zur Herstellung von technisch verwertbaren, d. h. mechanisch und chemisch stabilen Hohlfasern nicht eingesetzt werden.

Für viele Anwendungen z. B. bei der Trennung von Gasen wäre es erwünscht, Hohlfasern mit kleinen Außen- und/oder Innendurchmessern aus verschiedenen, auf das jeweilige Einsatzgebiet abgestimmten Materialien einzusetzen. Insbesondere sollen die Materialien thermisch, mechanisch und chemisch belastbar sein, gegebenenfalls eine poröse Struktur aufweisen, wahlweise elektrische Leiter oder Isolatoren sein und aus Polymeren, Anorganika oder Metallen bestehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Hohlfasern aus technisch anwendbaren Materialien mit einem Innendurchmesser im nm bis µm-Bereich bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, das Hohlfasern mit einem Innendurchmesser in den gewünschten Dimensionen präzise und aus den verschiedensten Materialien wie Polymeren, Anorganika oder sogar Metallen hergestellt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und einer Außenwand, aufgebaut aus metallhaltigen anorganischen Verbindungen, Metallen und/oder Polymeren.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen bevorzugt Innendurchmesser von 50 nm bis 20 µm, besonders bevorzugt 100 nm bis 5 µm, ganz besonders bevorzugt 100 nm bis 2 µm, bzw. 100 nm bis 1 µm, 500 nm bis 1 µm, 10 nm bis 1 µm oder 100 nm bis 500 nm auf.

Die Länge der Hohlfasern ist vom Verwendungszweck bestimmt und beträgt in der Regel 50 µm bis zu mehreren mm oder cm.

Die Wandstärke, d. h. die Dicke der Außenwände der Hohlfasern ist variabel und beträgt in der Regel 10 bis 5000 nm, bevorzugt 10 bis 1000 nm, besonders bevorzugt 10 bis 250 nm.

Hohlfasern gemäß der vorliegenden Erfindung weisen neben den sehr kleinen Innendurchmessern eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie für eine Verwendung in den Bereichen Medizin, Elektronik, Katalyse, chemische Analytik, Gasseparation, Osmose oder der Optik geeignet machen.

So können die Außenwände der erfindungsgemäßen Hohlfasern aus den unterschiedlichsten Materialien aufgebaut sein, wie zu Beispiel aus Polymeren, Metallen oder metallhaltigen anorganischen Verbindungen. Die Außenwände können eine Schicht dieser Materialien aufweisen, d. h. vollständig aus diesen bestehen oder mehrere Schichten aus den gleichen oder unterschiedlichen Materialien besitzen. Der sehr kleine Innendurchmesser sorgt für ein sehr hohes Verhältnis von Oberfläche zum Volumen der Hohlfasern; dieses kann zwischen 500 und 2.000.000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, bevorzugt 5.000 bis 1.000.000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 5.000 bis 500.000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> betragen.

Die metallhaltigen, anorganischen Verbindungen der erfindungsgemäßen Hohlfasern sind z. B. Metalloxide, Metallmischoxide, Spinelle, Metallnitride, Metallsulfide, Metallcarbide, Metallaluminat oder -titanate. Borverbindungen und mit Metallen dotierte Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit ein- und mehrwandigen Strukturen aus einer einzelnen aufgerollten Graphitschicht (Schicht aus allseitig aneinander kondensierten Kohlenstoff-Sechsringen) oder konzentrisch angeordneten Graphitzylindern sind keine metallhaltigen Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung. Ebenfalls keine metallhaltigen Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind den Kohlenstoff-Nanoröhrchen ähnliche Materialien, mit konzentrisch angeordneten polyhedralen oder zylindrischen Schichtstrukturen wie z. B. WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> und VS<sub>2</sub>.

Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polykondensate, Polyadditionsverbindungen oder Polymerisate, jedoch keine graphitähnlichen Verbindungen aus reinem

oder dotierten Kohlenstoff.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung der Hohlfasern Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hohlfasern kann ausgeübt werden, indem eine Faser aus einem ersten, abbaubaren Material mindestens eine Beschichtung aus mindestens einem weiteren Material erhält und anschließend das erste Material mit der Maßgabe abgebaut wird, daß die so erhaltene Hohlfaser einen Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm aufweist.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern können auch einen Kern z. B. gemäß Fig. 1d enthalten. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein erstes, nicht abbaubares Material nacheinander mit einem zweiten, abbaubaren Material und mindestens einem weiteren Material beschichtet und das zweite, abbaubare Material mit der Maßgabe abgebaut, daß bezogen auf das mindestens weitere Material eine Hohlfaser mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50 µm und einem Kern aus dem ersten Material erhalten wird.

Bei erfindungsgemäßen Hohlfasern mit Kern weist dieser bevorzugt einen mittleren Abstand von 10 bis 300 nm zur Außenwand auf und kann aus anorganischen Verbindungen, keramischen Fasern, Kohlenstofffasern, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut sein. Bevorzugte Materialien werden im weiteren noch vorgestellt.

In Fig. 1b), c) und d) sind mögliche Ausführungsformen der Hohlfasern und des Verfahrens zu deren Herstellung skizziert.

In einer Variante wird zunächst eine Faser (Fig. 1b, I) aus einem ersten, abbaubaren Material beschichtet (Fig. 1b, II). Diese Faser kann aus einem thermisch, chemisch, strahlenchemisch, physikalisch, biologisch, mit Plasma, Ultraschall oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel abbaubaren Material bestehen. Zur Herstellung dieser Fasern kann die Elektrosponning-Technik eingesetzt werden.

Details zur Elektrosponning-Technik können z. B. in D. H. Reneker, I. Chun., Nanotechn. 7 216 (1996) nachgelesen werden. Der prinzipielle Aufbau einer Elektrosponning-Apparatur ist Fig. 1a zu entnehmen.

Der Durchmesser der abbaubaren Fasern sollte in der gleichen Größenordnung liegen wie der später gewünschte Innendurchmesser der Hohlfasern. In der Regel ist der spätere Hohlraum der Hohlfasern ungefähr gleich groß wie der Durchmesser der abbaubaren Fasern, bzw. Beschichtungen. Die genaue Dimensionierung hängt von den verwendeten Materialien bzw. deren Veränderungen während des Abbauprozesses ab und kann durch orientierende Versuche unschwer ermittelt werden.

Als abbaubare Fasermaterialien können organische oder anorganische Materialien, insbesondere Polymere wie Polyester, Polyether, Polyolefine, Polycarbonate, Polyurethane, natürliche Polymere, Polylactide, Polyglycoside, Poly- $\alpha$ -Methylstyrol und/oder Polyacrylnitrile, eingesetzt werden. Die Elektrosponning-Technik erlaubt weiterhin die Herstellung von Multikomponentenfasern, d. h. Fasern mit unterschiedlichen Materialien in unterschiedlichen Schichten oder Fasern mit bestimmter Oberflächentopographie, d. h. mit glatten oder porösen Oberflächen.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Faser bzw. Schicht aus dem abbaubaren Material bestimmt auch die Oberflächentopographie der folgenden Beschichtungen. Wird z. B. eine raue oder mikrostrukturierte Innenseite der Hohlfaser gewünscht, so kann dies durch eine entsprechend raue Faser aus einem abbaubaren Material erreicht werden. Raue oder mikrostrukturierte Fasern können durch die Elektrosponntechnik durch Verarbeitung einer Polymerlösung mit einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel erhalten werden.

Weiterhin können Zusätze wie Salze, z. B. Natriumsulfat, metallische Nanopulver, leitfähige Polymere wie Polypyrrole oder Graphit die Leitfähigkeit des versponnenen Materials deutlich erhöhen.

Die Beschichtung mit dem mindestens einen weiteren nicht abbaubaren Material kann durch Gasphasenabscheidung, Plasmapolymerisation oder durch Aufbringen des Materials in einer Schmelze oder in Lösung erfolgen. Die Beschichtung kann in verschiedenen Schichten und mit verschiedenen Materialien erfolgen und bildet die Außenwand der Hohlfaser.

Diese Beschichtung, d. h. der Aufbau der Außenwand kann z. B. durch Gasphasenabscheidung, Rakeln, Spin-Coating, Dip-Coating, Besprühen oder Plasmaabscheidung von Polymeren wie Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden, Polyestern, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethern, Polyphenylen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxyzolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinyleen, Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethen, Cellulose (modifiziert oder nicht-modifiziert), Alginate oder Collagen, deren Homo- oder Copolymerisate und/oder Blends erfolgen.

Weiterhin können die abbaubaren Schichten bzw. Fasern mit einem weiteren Material beschichtet werden, das durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition eines oder mehrerer Monomeren erhalten wird. Geeignete Monomere für die Mono- oder Copolymerisation, -addition oder -kondensation sind z. B. Methacrylat, Styrol, Styrolsulfonat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 4,4'-Methylenbis(cyclohexyldiisocyanat (HMDI), 4,4'-Methylenbis-(benzylidendiisocyanat) (MDI), 1,4-Butandiol, Ethylendiamin, Ethylen, Styrol, Butadien, Buten-1, Buten-2, Vinylalkohol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Fluorierte Ethylene oder Terephthalate.

Die Beschichtung, d. h. der Aufbau der Außenwand der Hohlfasern kann aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems jeweils als Reinmetall oder Legierung bestehen. Geeignete Metalle sind beispielsweise Gold, Palladium, Aluminium, Platin, Silber, Titan, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Natrium, Kalium, Calcium, Lithium, Vanadium, Nickel, Wolfram, Chrom, Mangan und/oder Silicium. Die Beschichtung kann durch Bedampfen mit den Metallen oder durch Zersetzung geeigneter metallorganischer Verbindungen mit CVD-Verfahren erfolgen.

Polymere Beschichtungsmaterialien können weiterhin funktionelle Gruppen wie Ester, Amide, Amine, Silylgruppen, Siloxangruppen, Thiole, Hydroxylgruppen, Urethangruppen, Carbamatgruppen, Nitrilgruppen, C=C-Gruppen, C $\equiv$ C-Gruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Sulfoxidgruppen, Sulfongruppen, Pyridylgruppen, Arylphosphingruppen oder auch ionische Gruppen wie Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder quartäre Amine tragen. Die funktionellen Gruppen können an der Innen- und/oder Außenseite der Hohlfasern angebracht sein und die Oberflächeneigenschaften der Hohlfasern bei Trenn- oder Osmoseverfahren verbessern. Die funktionellen Gruppen können auch nachträglich durch polymeranaloge Umsetzungen chemisch verändert werden (z. B. Verseifen von Estern).

Durch eine entsprechende Funktionalisierung können auch Wirkstoffe wie Antibiotika, Anästhetika, Proteine wie Insulin, Antifouling Agentien, Agrochemikalien wie Herbi-

zide oder Fungizide reversibel in den Hohlfasern fixiert und/oder langsam mit konstanter Konzentration wieder abgegeben (Controlled bzw. Slow-Release) werden.

Die Außenwand der Hohlfasern, d. h. das nicht-abbaubare weitere Material kann auch aus Glas, Glaskeramiken,  $\text{SiO}_x$ , Perowskit, Keramiken, Aluminiumoxiden oder Zirkoniumoxiden, optional aus Siliziumkarbid, Bornitrid, Kohlenstoff sowie Metalloxiden aufgebaut sein. Hier bieten sich ebenfalls Gasphasenabscheideverfahren (CVD oder PVD) oder auch Hydrothermalverfahren an.

Geeignet sind Perowskite der allgemeinen Formel  $\text{LaXYMgO}$

mit  $X = \text{Ca, Sr, Ba}$

$Y = \text{Ga, Al}$

(ohne Stöchiometrie), die sauerstoffionenleitende Eigenschaften besitzen.

Der Abbau des abbaubaren Materials kann thermisch, chemisch, strahleninduziert, biologisch, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall, Hydrolyse oder durch Extraktion mit einem Lösungsmittel erfolgen. In der Praxis hat sich der thermische Abbau bewährt. Die Zersetzungsbedingungen liegen je nach Material bei 100–500°C und 0.001 mbar bis 1 bar, besonders bevorzugt bei 0.001 bis 0.1 mbar. Durch den Abbau des Materials wird eine Hohlaser erhalten, deren Wandmaterial aus den Beschichtungsmaterialien besteht.

Wie in Fig. 1b, c und d gezeigt, können auch mehrere Schichten aus verschiedenen Materialien auf die Faser aufgebracht werden. Es werden so Hohlfasern erhalten, die unterschiedliche Innen- und Außenwände aufweisen bzw. die Außenwände der Hohlfasern können aus mehreren Schichten aufgebaut werden. Die unterschiedlichen Schichten können unterschiedliche Funktionen erfüllen; so kann die innere Schicht besondere Trenneigenschaften für z. B. chromatographische Zwecke und die äußere Schicht eine hohe mechanische Stabilität aufweisen.

Beispielhaft seien die folgenden Schichtabfolgen der erfindungsgemäßen Hohlfasern genannt:

Glas/Metall

Metall/Glas

Glas/Polymer

Polymer/Glas

Polymer/Polymer

Metall/Metall

Metallhaltige anorganische Verbindung/Metallhaltige anorganische Verbindung

Keramik/Keramik

Polymer/Metall

Metall/Polymer

Keramik/Polymer

Polymer/Keramik

Metall/Keramik

Keramik/Metall

Polymer/Metall/Polymer

Metall/Polymer/Metall

Metall/Keramik/Metall

Polymer/Keramik/Polymer

Keramik/Polymer/Keramik

Polymer/Glas/Polymer

Glas/Polymer/Glas

Erfindungsgemäße Hohlfasern mit oder ohne Kern können insbesondere als Separations- oder Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen und zur Filtration oder Reinigung von Stoffgemischen verwendet werden. Hier bietet sich der Einsatz als Membrane für Gase, insbesondere  $\text{H}_2$  oder Flüssigkeiten, zur Partikelfiltration, in der Chromatographie, zur Öl-/Wassertrennung, als Ionenaustauscher in der Dialyse, zur Größenseparation von Zel-

len, Bakterien oder Viren, als Bestandteil einer künstlichen Lunge, zur Entsalzung zur Ent- oder Bewässerung oder als Filter zur Entwässerung von Treibstoffen an.

Weiterhin können erfindungsgemäße Hohlfasern in der Sensorik für Lösungsmittel-, Gas-, Feuchte- oder Biosensoren, in der Kapillarelektrophorese, in katalytischen Systemen, in der Rastersondenmikroskopie oder als Werkstoffe in der Superleichtbauweise, als mechanische Verstärkung analog zu Glasfasern, als Schall- oder Schwingungsschutz als Verbundwerkstoff oder Füllstoff, als Controlled-Release- oder Drug-Delivery-System, in medizinischen Separationstechniken, in der Dialyse, als künstliche Lunge, Proteinspeicher oder im Tissue Engineering verwendet werden.

In der Bekleidungs-/Textilindustrie können die erfindungsgemäßen Hohlfasern als Wärmeisolator in Kleidung oder Schlafsäcken, in photo- oder thermochromer Bekleidung durch Einbetten von Farbstoffen im Röhreninnern oder als Kennzeichner durch Marker im Röhreninneren verwendet werden.

Außerdem finden erfindungsgemäße Hohlfasern in der Elektronik, Optik oder der Energiegewinnung Verwendung. So können aus den Hohlfasern Drähte, Kabel oder Kapazitäten, Mikromaschinen (z. B. für piezoelektrische Verformung, Nanoperistaltikpumpen oder zur Verformung von photoadressierbaren Polymeren) oder Interlayer Dielektrika, hergestellt werden. Weitere Verwendungen für erfindungsgemäße Hohlfasern sind Mikroreaktoren z. B. für katalytische Reaktionen, Templatreaktionen und Bioreaktoren, die Wärmeerzeugung durch Umwandlung von Sonnenlicht (Solar- $\alpha$ -Systeme), in der Chiptechnologie als flexible Devices oder Mikroskopie als Sensorbestandteil (z. B. als Spitzen oder Sonden für Rastersondenmikroskope oder SNOM-Geräte).

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante auf und können daher auch als Dielektrikum, insbesondere als Interlayer-Dielektrikum in elektronischen Bauteilen, z. B. bei der Chipherstellung verwendet werden. Bei der Produktion neuer Chip-Generationen mit noch kleineren Dimensionen bzw. höheren Speicherdichten sind Interlayer-Dielelektrika mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante wichtig. Die erfindungsgemäßen Hohlfasern weisen aufgrund des hohen Anteils an umschlossener Luft pro Volumen einen DK-Wert von kleiner als 4, bevorzugt kleiner 3, ganz besonders bevorzugt kleiner 2 und im Idealfall kleiner 1.5 auf.

Die Hohlfasern werden für die Verwendung als Dielektrikum bevorzugt als Flies oder Matte (z. B. nach Fig. 2 oder 3) eingesetzt.

Durch die große Oberfläche der erfindungsgemäßen Hohlfasern können diese auch in Brennstoffzellen, Batterien oder in elektrochemischen Reaktionen verwendet werden. Vorteilhaft besteht die Außenwand der Hohlfasern für solche Verwendungen aus Sauerstoffionenleitern wie z. B. Perowskiten. Bei Oxidationsreaktionen können die Hohlfasern vom Edukt (z. B. einem Olefin) umspült werden, während durch die Hohlräume der Fasern Sauerstoff geleitet wird. Das Oxidationsprodukt wird außen an den Hohlfasern gebildet und abgeführt.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern können als katalytisches System verwendet werden. So können beispielsweise Hohlfasern aus Edelmetallen wie Platin oder Palladium als Entstickungskatalysatoren in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Hohlfasern aus zellverträglichen Materialien oder mit entsprechend modifizierten Oberflächen können in Zellmembranen eingebunden oder eingeführt werden und für die Separation sowie Gewinnung oder Entnahme von Stoffwechselmetaboliten, Enzymen und anderen

Komponenten des Zytoplasmas innerhalb von Zellen oder zytoplasmatischen Komponenten verwendet und damit für die Gewinnung von Biopharmaka eingesetzt werden. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Polylactid-Templatfasern durch Electrospinning ohne Zusatz

Eine 5%ige Lösung von Poly-L-lactid in Dichlormethan (Leitfähigkeit  $< 10^{-7} \mu\text{S/cm}$ ) wurde in der in Abb. 1 gezeigten Electrospinnapparatur bei einer Spannung von 35 kV versponnen. Der Abstand der Kanülenspitze (Durchmesser 0.3 mm) von der Substratplatte (Glas) betrug 10 cm. Die Fasern wurden ohne weitere Behandlung weiterverwendet. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Fasern ist in Fig. 2 gezeigt.

#### Beispiel 2

##### Herstellung von Polylactid-Templatfasern durch Electrospinning mit Zusatz

Eine 5%ige Lösung von Poly-L-lactid mit 1.5% Benzyltriethylammoniumchlorid in Dichlormethan (Leitfähigkeit =  $417 \mu\text{S/cm}$ ) wurde in der in Abb. 1 gezeigten Electrospinnapparatur bei einer Spannung von 35 kV versponnen. Der Abstand der Kanülenspitze (Durchmesser 0.3 mm) von der Substratplatte (Glas) betrug 10 cm. Die Fasern wurden ohne weitere Behandlung weiterverwendet. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Fasern ist in Fig. 3 gezeigt.

#### Beispiel 3

##### Herstellung von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern, hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 1 wurden in dem Probenraum der in Abb. 4 gezeigten Gasphasenabscheidungsapparatur plazierte. Anschließend wurden 230 mg analysenreines [2.2]Paracyclophan bei  $220^\circ\text{C}/0.1 \text{ mbar}$  verdampft und bei  $800^\circ\text{C}$  pyrolysiert wodurch sich im Probenraum bei ca  $20^\circ\text{C}$  Poly(p-xylylen) (PPX) bildete. Das Poly(p-xylylen)/Polylactid Compositgewebe wurde in einem Vakuumofen bei  $275^\circ\text{C}/0.01 \text{ bar}$  8 Stunden thermisch behandelt. Der Abbau der Polylactid-Templatfasern konnte durch Infrarotspektroskopie belegt werden (Abb. 5). Die Bildung von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von ca  $2 \mu\text{m}$ – $0.1 \mu\text{m}$  konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 7, 8).

Auf diese Weise hergestellte Poly-(p-xylylen)-Hohlfasern besitzen eine Dichte von  $0.15 \text{ g/cm}^3$  bei einem DK-Wert von 1.29 (Luft = 1). Ein Flies aus solchen Fasern besteht zu ca. 14 Vol.-% aus Poly-(p-xylylen) und 86 Vol.-% Luft.

#### Beispiel 4

##### Herstellung von Polyimid-Hohlfasern durch Beschichtung aus der der Lösung

Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 1 wurden mit einer 4%igen Polyamidocarbonsäure in Wasser/DMF/Pyridin durch Eintauchen beschichtet. Das Polyamidocarbonsäure/Polylactid Composit-

gewebe wurde in einem Vakuumofen bei  $150$ – $285^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$  9 Stunden thermisch behandelt. Dabei wurde einerseits die Polylactid-Templatfasern thermisch abgebaut und die Polyamidocarbonsäure in Polyimid überführt. Die Bildung von Polyimid-Hohlfasern mit Innendurchmessern von ca  $1 \mu\text{m}$ – $0.5 \mu\text{m}$  konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 10).

#### Beispiel 5

##### Herstellung von Poly(p-xylylen)/Gold-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning (mit 0.8% Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) gemäß Beispiel 2 wurden in einer Verdampfungsapparatur mit Gold aus der Gasphase beschichtet. Anschließend wurden diese Polylactid/Gold-Fasern in dem Probenraum der in Fig. 4 gezeigten Gasphasenabscheidungsapparatur plazierte. Anschließend wurden 200 mg analysenreines [2.2]Paracyclophan bei  $220^\circ\text{C}/0.1 \text{ mbar}$  verdampft und bei  $700^\circ\text{C}$  pyrolysiert, wodurch sich im Probenraum bei ca  $20^\circ\text{C}$  Poly(p-xylylen) bildete. Das Poly(p-xylylen)/Polylactid Compositgewebe wurde in einem Vakuumofen bei  $285^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$  8 Stunden thermisch behandelt. Die Bildung von Poly(p-xylylen)/Gold-Hohlfasern mit einem mittleren Innendurchmesser von ca  $0.3 \mu\text{m}$  konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 11). Das Vorhandensein der Goldbeschichtung an der Innenwand der Poly(p-xylylen)-Hohlfasern wurde durch elementenspezifische Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

#### Beispiel 6

##### Herstellung von Aluminium-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning (mit 0.8% Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) gemäß Beispiel 2 wurden in einer Verdampfungsapparatur mit Aluminium aus der Gasphase beschichtet. Anschließend wurden diese Polylactid/Aluminium-Fasern in einem Vakuumofen bei  $285^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$  8 Stunden thermisch behandelt. Die Bildung von Aluminium-Hohlfasern mit einem mittleren Innendurchmesser von ca  $0.5 \mu\text{m}$  konnte durch Rasterelektronenmikroskopie belegt werden (Fig. 12). Das Vorhandensein von Aluminium wurde durch elementenspezifische Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen.

#### Beispiel 7

##### Herstellung von Glas-Hohlfasern durch Beschichtung aus der Gasphase

Polylactid-Templatfasern, hergestellt durch Electrospinning gemäß Beispiel 2 (mit 0.8% Benzyltriethylammoniumchlorid als Zusatz in Dichlormethan) wurden in einer Verdampfungsapparatur mit Siliciummonoxid aus der Gasphase beschichtet und durch Sauerstoff in Siliciumdioxid (Glas, nachgewiesen durch Infrarot- und Wide Angle X-Ray Spektroskopie (WAXS)) überführt. Anschließend wurden diese Polylactid/Glas-Fasern in einem Vakuumofen bei  $285^\circ\text{C}/0.01 \text{ bar}$  14 Stunden thermisch behandelt. Mittels IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß der thermische Abbau der Polylactid-Templatfasern quantitativ ist (Abb. 13). Die Bildung von Glas-Hohlfasern mit einem

mittleren Innendurchmesser von ca 0.5  $\mu\text{m}$  wurde durch Rasterelektronenmikroskopie belegt (Fig. 14).

#### Legende zu den Abbildungen

Fig. 1. Schematische Darstellung einer Electrospinnapparatur.

Fig. 2. Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning aus Dichlormethan ohne Zusatz (Beispiel 1).

Fig. 3. Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning aus Dichlormethan mit Zusatz (Beispiel 2).

Fig. 4. Schematische Darstellung einer Gasphasenabscheidungsapparatur für Poly(p-xylylen), mit a) Druckmessung, b) Verdampfungszone, c) Pyrolysezone, d) Druckmessung, e) Probenraum, f) Quarzschiffchen für Startmaterial, g) Rezipient zur Druckregulierung, h) Pyrolyseölle, i) Kühlfalle, k) Vakuum.

Fig. 5. Infrarotspektroskopische Untersuchung des thermischen Abbaus von Poly(p-xylylen)-beschichteten Polylactid-Templatfasern bei 265°C/0.01 bar und verschiedenen Zeiten b = 0 Std., c = 1 Std, d = 2 Std, e = 3 Std, f = 4 Std, g = 6 Std und der reinen Polymere Polylactid = a und Poly(p-xylylen) = h.

Fig. 6. Photographie eines Poly(p-xylylen)-Hohlfasergerübes.

Fig. 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 3).

Fig. 8. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Die Polylactid-Templatfasern hergestellt durch Electrospinning aus Dichlormethan mit 0.8% Benzyltriethylammoniumtrichlorid).

Fig. 9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Poly(p-xylylen)-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern mit Blick auf die Topologie der Hohlfaserinnenwände.

Fig. 10. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Polyimid-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 4).

Fig. 11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PPX-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern mit innerer Goldbeschichtung (Beispiel 5).

Fig. 12. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Aluminium-Hohlfasern nach Entfernung der Polylactid-Templatfasern (Beispiel 6).

Fig. 13. Infrarotspektrum der Glashohlfasern nach Degradation der der Polylactid-Templatfasern.

Fig. 14. Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von Glas-Hohlfasern.

#### Patentansprüche

1. Hohlfasern mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$  und einer Außenwand, aufgebaut aus metallhaltigen anorganischen Verbindungen, Polymeren und/oder Metallen.
2. Hohlfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Innendurchmesser 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$  beträgt.
3. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenwand der Hohlfasern aus Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden, Polyester, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyether, Polyphenylen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinyle, Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen,

vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluorethen, Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginaten oder Collagen, deren Homo- oder Copolymerisaten und/oder Blends aufgebaut ist.

4. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenwand der Hohlfasern aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems, jeweils als Reinmetall oder Legierung aufgebaut ist.

5. Hohlfasern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenwand der Hohlfasern aus Glas, Glaskeramiken,  $\text{SiO}_x$ , Perowskit, Keramiken, Aluminiumoxiden oder Zirkonoxiden aufgebaut ist.

6. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenwand der Hohlfasern aus mehreren Schichten aufgebaut ist.

7. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlfasern einen Kern aufweisen.

8. Hohlfasern nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern einen mittleren Abstand zur Außenwand von 10 bis 300 nm aufweist.

9. Hohlfasern nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus anorganischen Verbindungen, keramischen Fasern, Kohlenstofffasern, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut ist.

10. Hohlfasern nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch eine Dielektrizitätskonstante von kleiner 4.

11. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Faser aus einem ersten, abbaubaren Material mindestens eine Beschichtung aus mindestens einem weiteren Material erhält und anschließend das erste Material mit der Maßgabe abgebaut wird, daß die so erhaltene Hohlfaser einen Innendurchmesser von 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$  aufweist.

12. Verfahren zur Herstellung von Hohlfasern, dadurch gekennzeichnet, daß eine Faser eines ersten, nicht abbaubaren Materials nacheinander mit einem zweiten, abbaubaren Material und mindestens einem weiteren Material beschichtet wird und das zweite, abbaubare Material mit der Maßgabe abgebaut wird, daß bezogen auf das mindestens eine weitere Material eine Hohlfaser mit einem Innendurchmesser von 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$  und einem Kern aus dem ersten Material erhalten wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material aus anorganischen Verbindungen, Polymeren und/oder Metallen aufgebaut ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material aus Poly(p-xylylen), Polyacrylamid, Polyimiden, Polyester, Polyolefinen, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyether, Polyphenylen, Polysilanen, Polysiloxanen, Polybenzimidazolen, Polybenzthiazolen, Polyoxazolen, Polysulfiden, Polyesteramiden, Polyarylenvinyle, Polylactiden, Polyetherketonen, Polyurethanen, Polysulfonen, Ormoceren, Polyacrylaten, Siliconen, vollaromatischen Copolyestern, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyhydroxyethylmethacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylnitril, Polyacrylnitril, Polyvinyl-

acetat, Neopren, Buna N, Polybutadien, Polytetrafluoräthylen, Cellulose (modifiziert oder nichtmodifiziert), Alginaten oder Collagen, deren Homo- oder Copolymerisaten und/oder Blends besteht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material aus Metallen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Vb, VIb, VIIb und/oder VIIIb des Periodensystems, jeweils als Reinelement oder Legierung, besteht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material aus Metalloxiden, Glas, Glaskeramiken,  $\text{SiO}_x$ , Perowskit, Keramiken, Aluminiumoxiden, Siliziumcarbid, Bornitrid, Kohlenstoff oder Zirkoniumoxiden besteht.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition eines oder mehrerer Monomeren erhalten wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Material durch Homo- oder Copolymerisation, -addition oder -kondensation von Methacrylat, Styrol, Styrolsulfonat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), 4,4'-Methylenbiscyclohexyldiisocyanat (HMDI), 4,4'-Methylenbis-(benzyl-diisocyanat) (MDI), 1,4-Butandiol, Ethylendiamin, Ethylen, Styrol, Butadien, Buten-1, Buten-2, Vinylalkohol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Fluorierten Ethylenen und/oder Therephthalat erhalten wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau des abbaubaren Materials thermisch, chemisch, biologisch, strahleninduziert, photochemisch, durch Plasma, Ultraschall oder Extraktion mit einem Lösungsmittel erfolgt.

20. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Separationsmedium oder Speichermedium für Gase, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen.

21. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Dialyse, als künstliche Lunge, Proteinspeicher, Controlled Release oder Drug Delivery System oder in medizinischen Separationstechniken.

22. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Zelltechnologie zur Entnahme von Stoffwechselmetaboliten, Enzymen und anderen Komponenten des Zytoplasmas zu ihrer Separierung und/oder Gewinnung von Biopharmaka.

23. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Sensorbestandteil, als Mikroreaktor oder in der Mikroelektronik als Draht, Kabel oder Kapazität.

24. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Superleichtbautechnik, als Verbundwerkstoff, als Füllstoff, als mechanische Verstärkung, als Wärmeisolator oder in der Bekleidungsindustrie.

25. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Brennstoffzellen, Batterien oder in elektrochemischen Reaktionen.

26. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in der Kapillarelektrophorese, in der Rastersondenmikroskopie oder in katalytischen Systemen.

27. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Dielektrikum.

28. Verwendung der Hohlfasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Interlayer Dielektrikum in der Chi-

pherstellung.

Hierzu 12 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



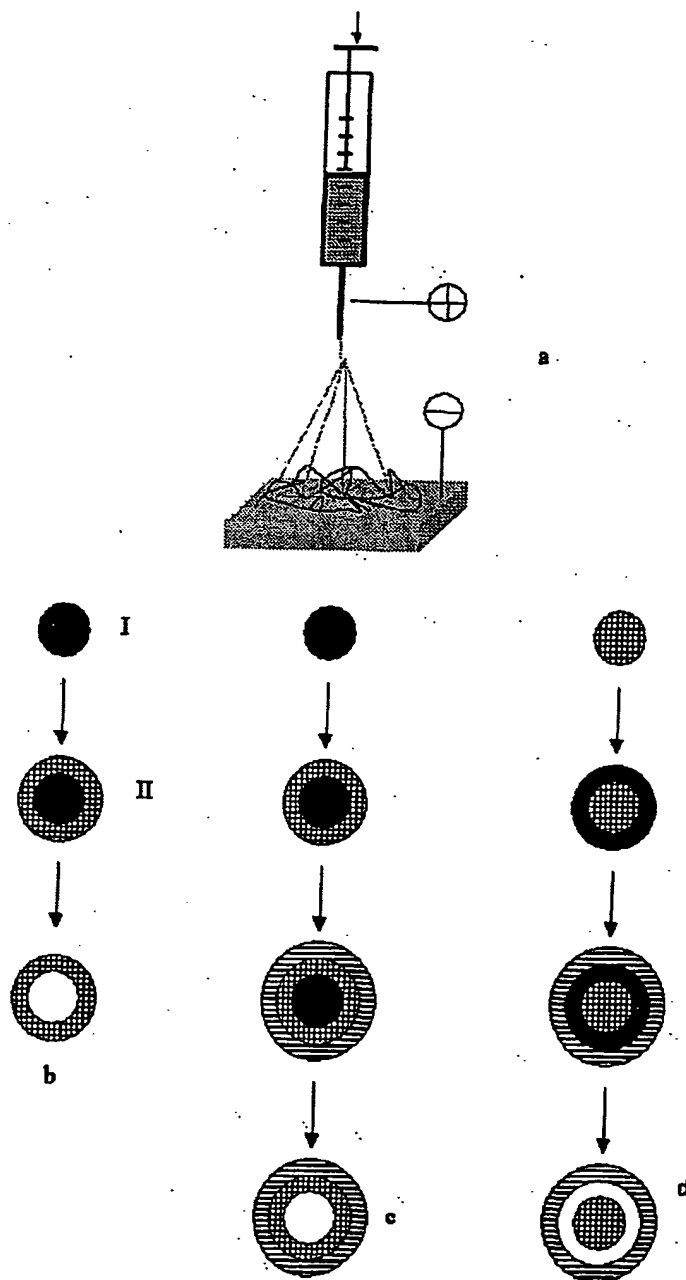


Fig. 1

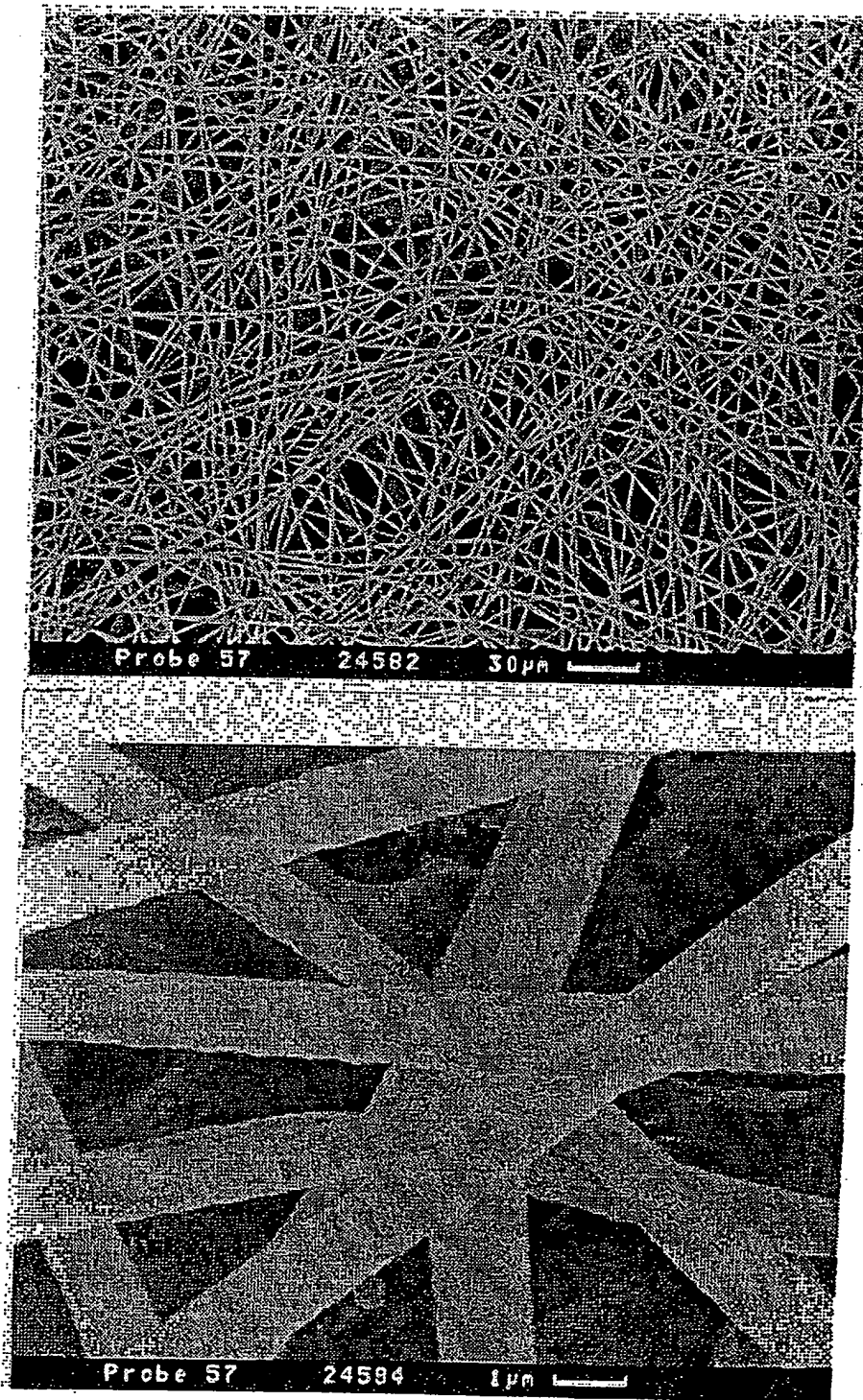


Fig. 2

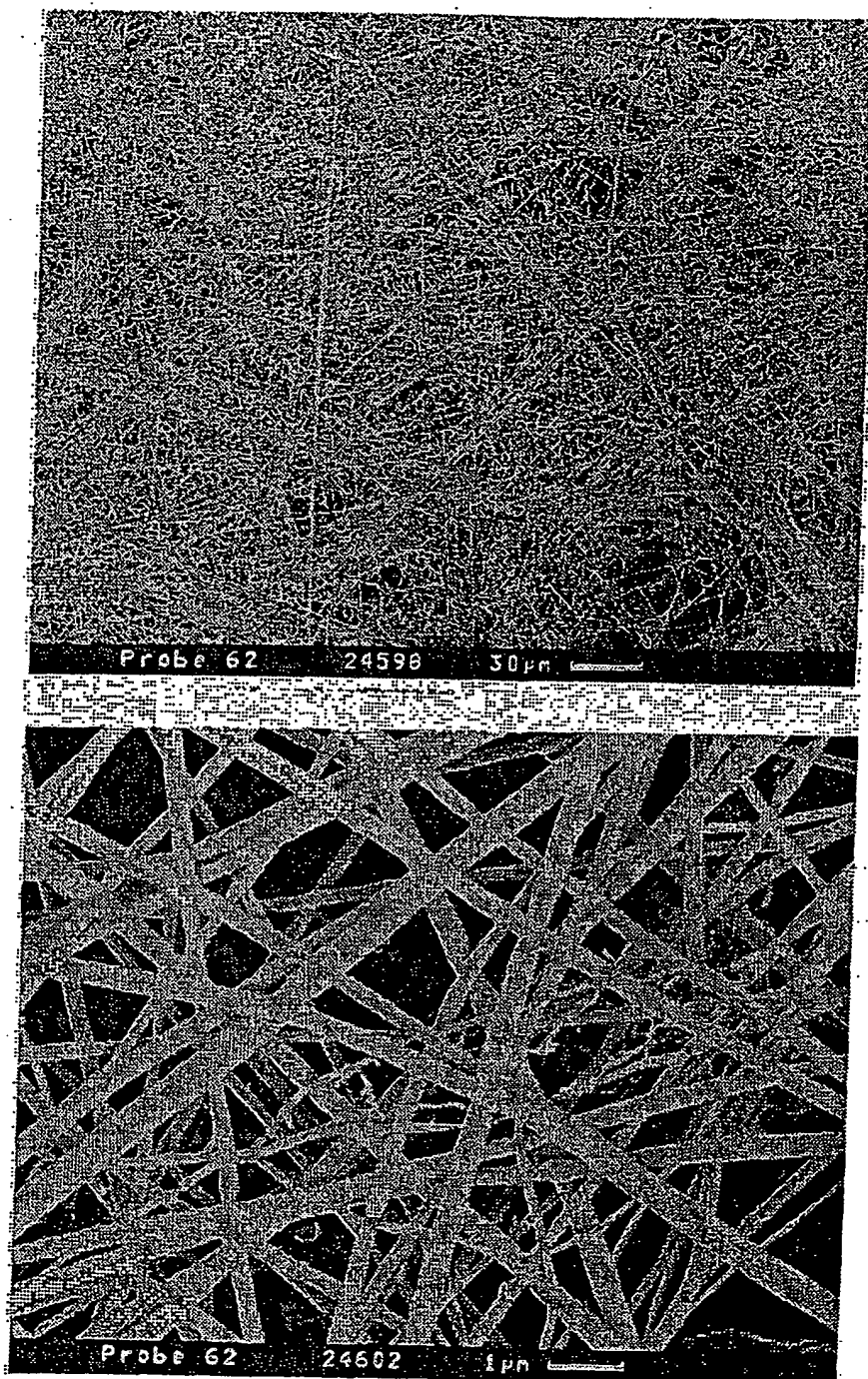


Fig. 3

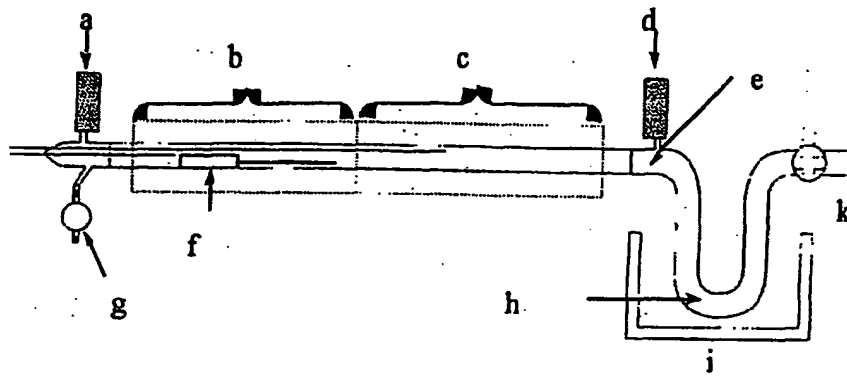


Fig. 4

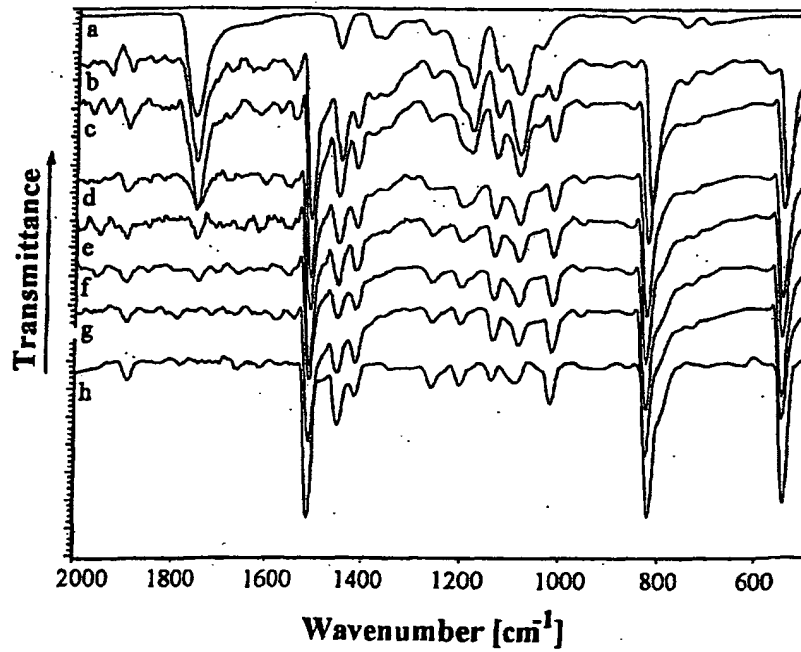


Fig. 5

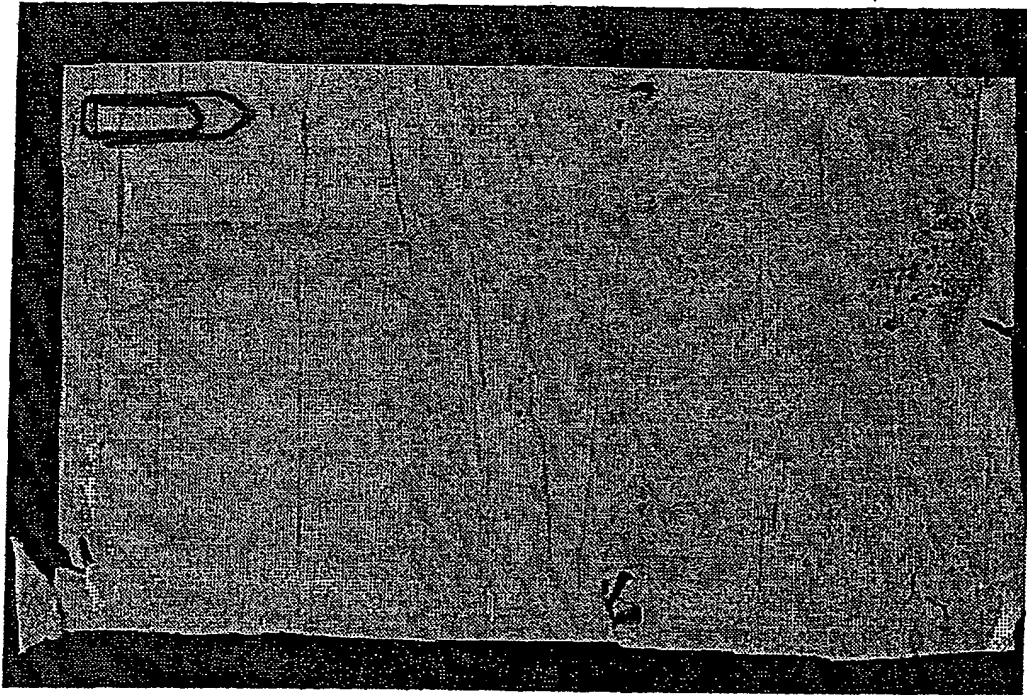


Fig. 6

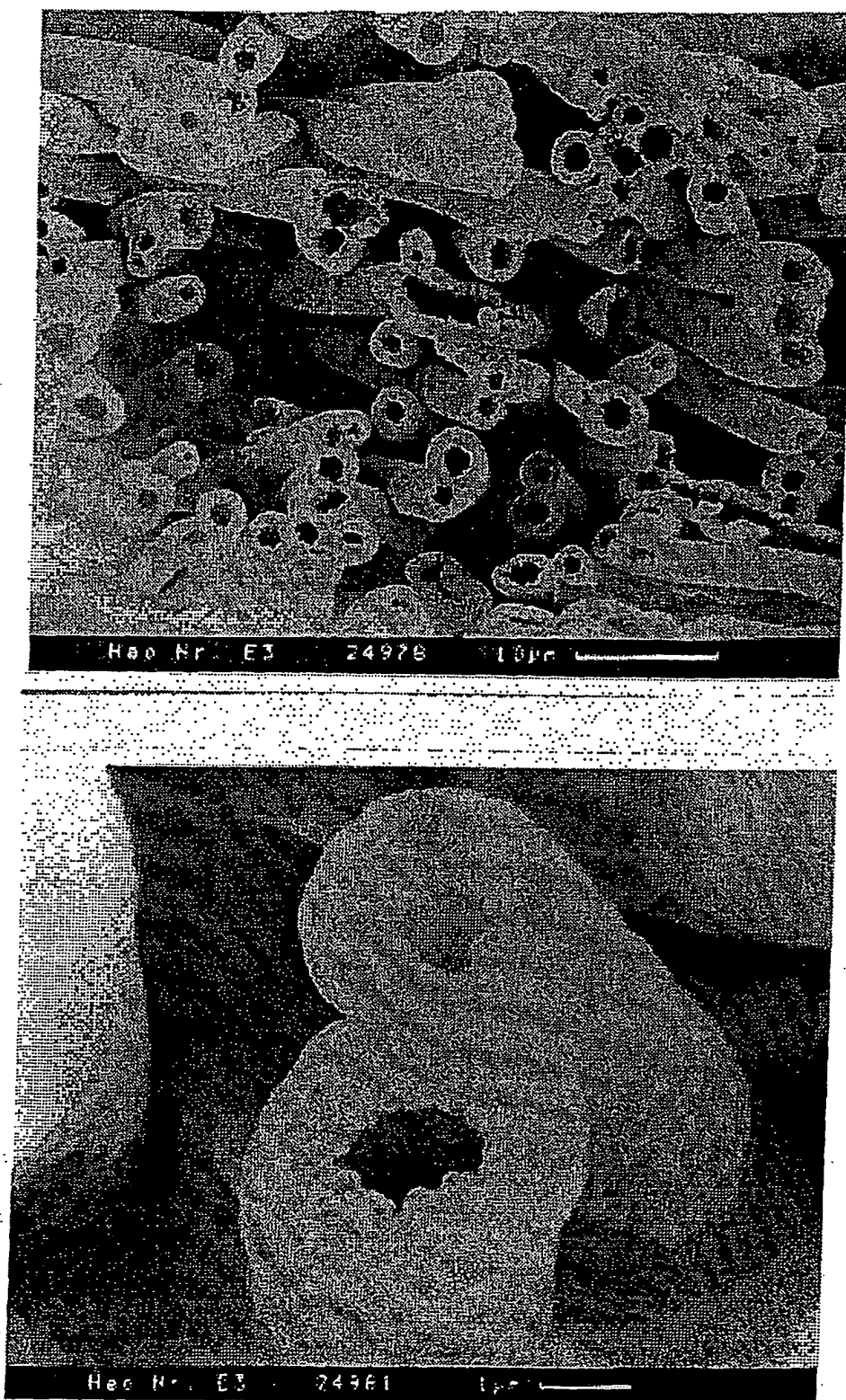


Fig. 7

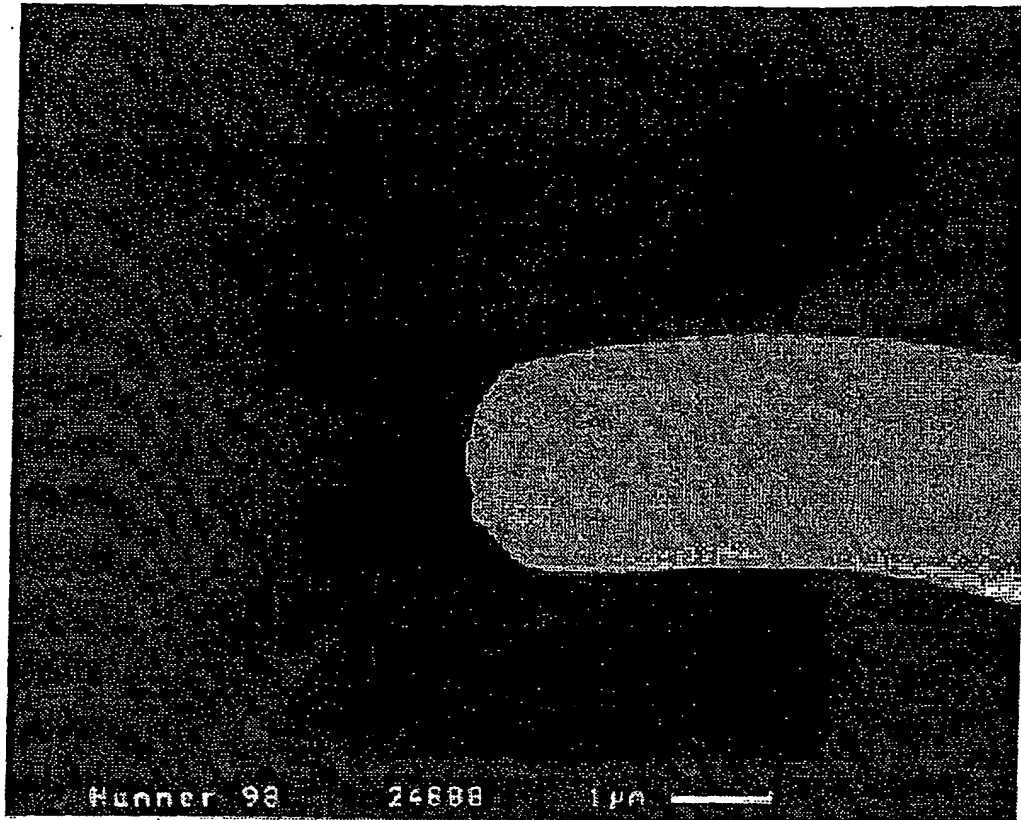


Fig. 8

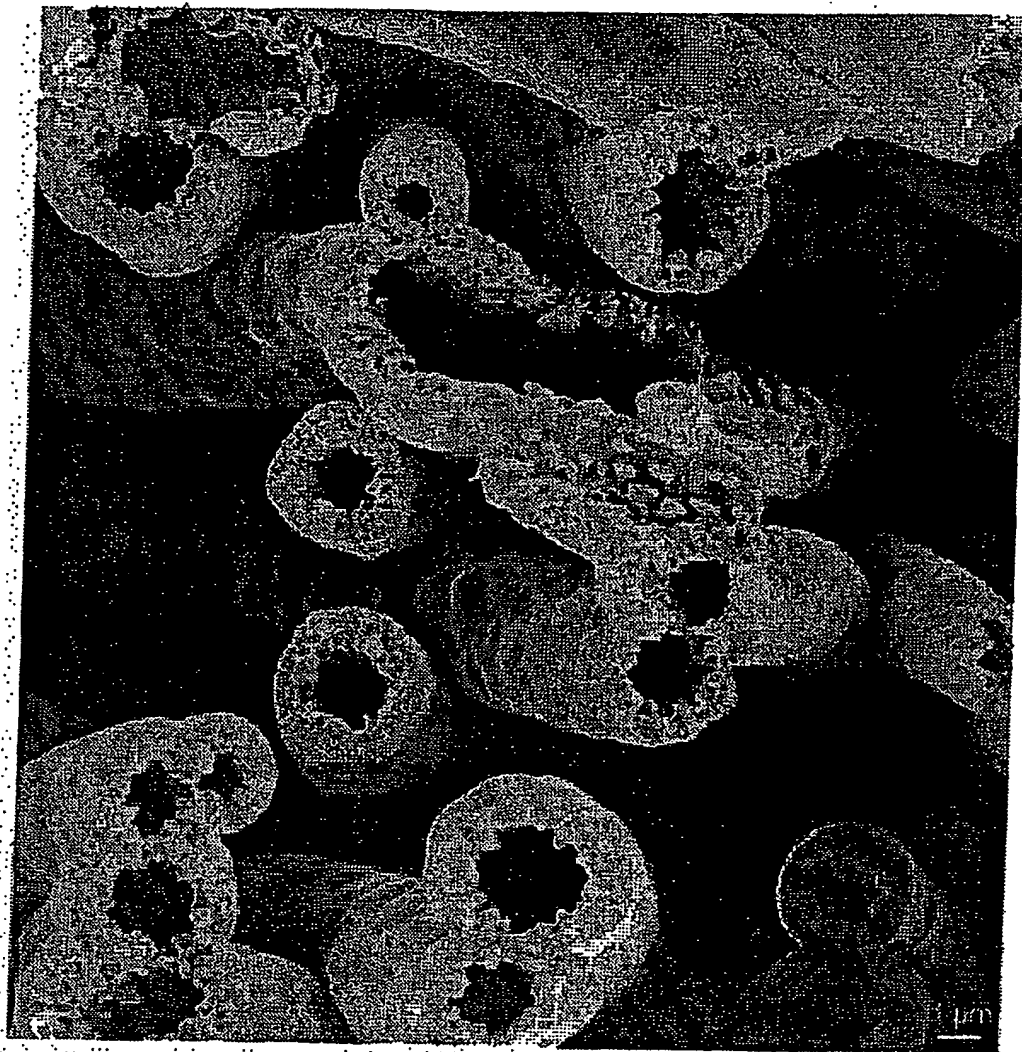


Fig. 9





Fig. 10

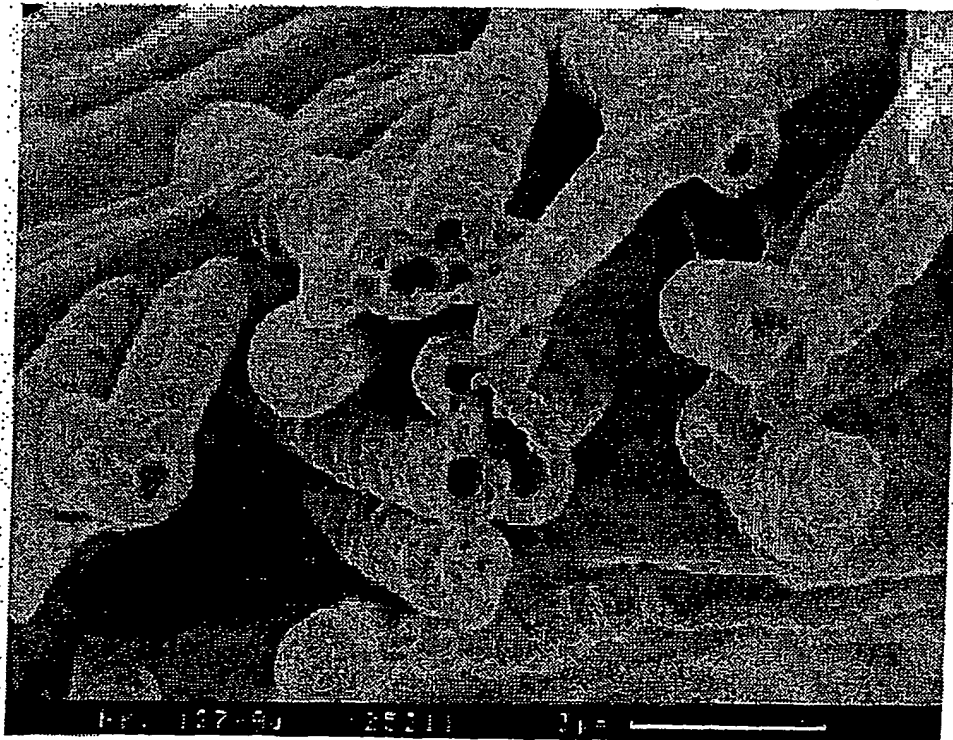


Fig. 11

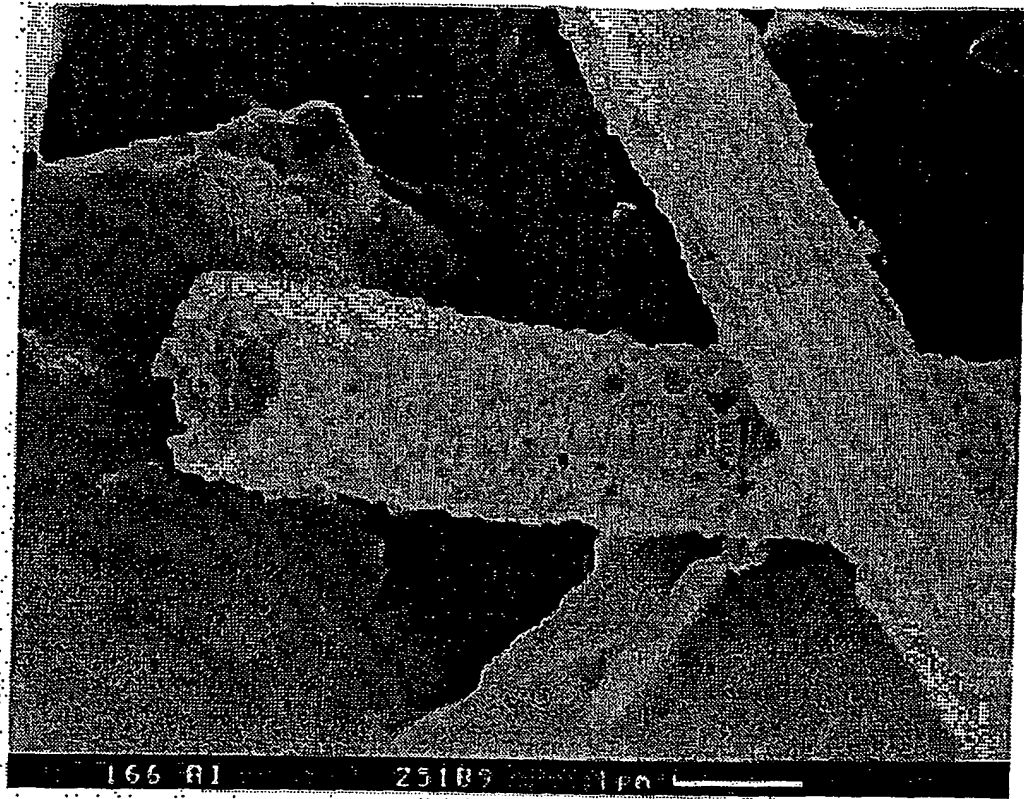


Fig. 12

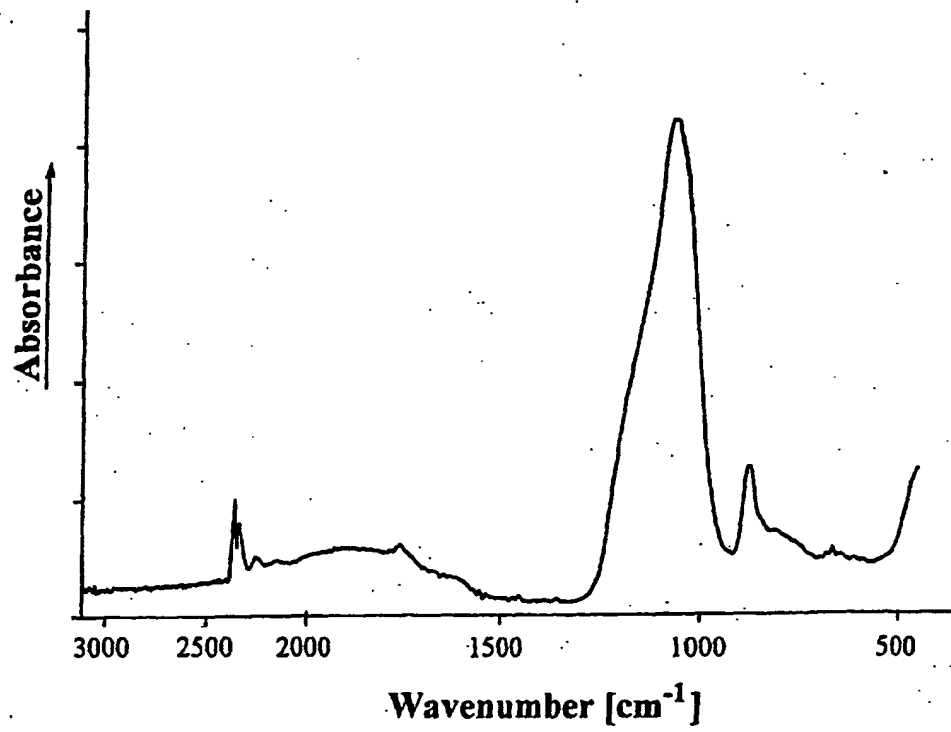


Fig. 13



Fig. 14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**